

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-123331

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/652		B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
B 0 1 D 53/94		27/049	Z A B A
B 0 1 J 27/049	Z A B	29/068	A
29/068		F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-319634	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成9年(1997)11月20日	(72) 発明者	小野寺 仁 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-226274	(72) 発明者	菅 克雄 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)8月22日	(72) 発明者	伊藤 淳二 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

## (54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒及び該触媒のNO<sub>x</sub>浄化作用が有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用方法を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含み、更に排気流れに対して前段に配置され、後段に白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む触媒を配置される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タンゲステン及びジルコニウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タンゲステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】更に、多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】前記多孔質無機酸化物が、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】前記金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1:0.2～5.0であることを特徴とする請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、ディーゼルエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用法。

【請求項7】請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、空燃比がストイキオメトリック、1.5～5.0の範囲とを繰り返すリーン・リッチエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車（ガソリン、ディーゼル）、ボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NOx）を浄化する排気ガス浄化用触媒及びその使用方法に関し、特に酸素過剰空燃気下でのNOx浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒およびその使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇化、地球温暖化問題から低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車においては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車は、希薄燃焼走行時に、排気ガス空燃気が理論空燃比状態に比べて酸素過剰空燃気（以下、「リーン空燃気」と称す）となる。このリーン空燃気において、従来の三元触媒を用いた場合には、過剰な酸素の量によりNOx浄化作用が不十分となる問題が生じていた。このため、リーン空燃気下でもNOxを浄化できる触媒の開発が期待されていた。

【0003】従来より、リーン空燃気下におけるNOx

浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、例えば銅等の遷移金属をゼオライトについて多く報告されている（特開特許第4297328号等）。

【0004】しかし、このような従来の触媒は、排気ガス中の水分がNOx浄化反応を阻害したり、あるいは熱による構造変化がおこり、その結果著しく排気ガスの浄化性能を劣化させるという問題が生じていた。

【0005】かかる問題に鑑みて、遷移金属と貴金属をゼオライトに含有させた触媒が開示されている（特開平6-198188号等）。

【0006】しかし、上記従来の遷移金属と貴金属をゼオライトに含有させた触媒でも、リーン空燃気下におけるNOx浄化性能、特に耐久性に対する性能はまだ不十分なものであり、満足できるものは得られていないのが現状であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、請求項1～5記載の発明の目的は、従来の触媒では十分な活性を示すことができなかったリーン空燃気下におけるNOx浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することのできる排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0008】また、請求項6及び7記載の発明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒のそのNOx浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タンゲステン及びジルコニウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0010】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タンゲステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0011】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒に、更に多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする。

【0012】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、前記多孔質無機酸化物が、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

【0013】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒において、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンゲステン及びジルコニウムから成る金属酸化物、又はパラジウ

ム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比が、重量比で1/0.2~50であることを特徴とする。

【0014】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、ディーゼルのエンジン車に使用することを特徴とする。

【0015】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の使用10 方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、燃燃比がストイキオメトリックと、1.5~5.0の範囲とを繰り返すリーク空燃気下エンジン車に使用することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒においては、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を、タンタラム及びジルコニウムから成る複合酸化物担体、又はタンタラム、15 ジルコニウム及び硫黄から成る複合酸化物担体に担持する。

【0017】前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能と還元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な還元性能が得られず、1.0gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、本発明の排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1~1.0gが好ましい。

【0018】上記貴金属を担持するための基材には、タンタラム及びジルコニウムから成る金属酸化物である複合酸化物、又はタンタラム、ジルコニウム及び硫黄20 から成る複合酸化物が用いられる。

【0019】上記複合酸化物の製造方法はWとZr、又はWとZrとSが複合化される方法であれば特に限定されない。例えば、非晶質のZrO<sub>2</sub>にW化合物、又はW化合物とS化合物を含浸させて、空気中800~1000℃で焼成する方法がある。これにより調製された金属酸化物は、強い固体酸性を示し、W、又はWとSがZrO<sub>2</sub>の表面に非常に良く分散されている。

【0020】この際のW化合物としては、水酸性W化合物であれば特に限定されない。例えばメタタンタラム、40 酸アンモニウムがある。

【0021】またS化合物としては水溶性S化合物であれば特に限定されない。例えば、硫酸アンモニウムがある。

【0022】上記W及びZrO<sub>2</sub>からなる化合物のXRDパターンでは2θ=22~24°にWO<sub>3</sub>のピークが認められず、WとZrO<sub>2</sub>が複合酸化物として存在することがわかる。また上記WとSとZrO<sub>2</sub>からなる化合物のXRDパターンでは2θ=22~24°にWO<sub>3</sub>のピークが認められず、また硫酸アンモニウムの回折は50

ークが認められないので、WとZrO<sub>2</sub>、SとZrO<sub>2</sub>が複合酸化物として存在することがわかる。

【0023】このような金属複合酸化物にPt、Pd、Rh、Irのような貴金属を担持した場合、貴金属と金属酸化物の相互作用により貴金属の炭化水素の酸化作用が適度に緩和され、部分酸化した炭化水素が生じる。この部分酸化した炭化水素を還元剤として用いることにより酸素空燃気下の還元酸化物の還元性能が向上する。

【0024】本発明の排気ガス浄化用触媒中に含まれるW及びZrから成る複合酸化物、又はW、S及びZrから成る複合酸化物を含有する担体の量は、NO<sub>x</sub>浄化性能が十分に得られる限り特に制限はないが、触媒1L当たり1.0~2.0gであることが該複合酸化物の作用を十分に発揮する点から好ましい。

【0025】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、20 多孔質無機酸化物とを含有することが好ましい。

【0026】当該前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物は熱により粒凝集し、これが熱耐久後の浄化性能劣化の原因となるが、多孔質無機酸化物と共存させることで該担体同士の接触が粗となり、該前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンタラムとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物の粒成長が抑えられ、触媒の耐熱性が向上し、触媒の劣化を抑制でき、耐久後に於けるリーク空燃気下のNO<sub>x</sub>吸収浄化性能を高めることができる。

【0027】前記多孔質無機酸化物は、アルミナ、シリカ、シリコナゲ、ゼオライトからなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、特に、活性アルミナが好ましい。このような材料は熱耐久後においても比表面積などの幾何学変化が少なく、リーク空燃気下のNO<sub>x</sub>吸収浄化性能を発現させるのに好適である。かかる多孔質無機酸化物の使用量は触媒1L当たり5.0~30.0gであることが該複合酸化物の作用を十分に発揮する点から好ましい。

【0028】また耐熱比表面積を高める目的で、これに希土類元素やジルコニウムなどを添加してよい。

【0029】また、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1:0.2〜5.0であることが好ましい。上記数値がこれ10

【0030】また本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気流れに対して前段に配置し、後段に白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を含む触媒を配置することができる。20

【0031】リーン雰囲気下での炭化水素は前段の触媒で完全酸化されたものと、部分酸化されたものとを混在し、この部分酸化された炭化水素を後段の触媒にて完全酸化することにより、優れた排気ガス浄化性能が得られる。

【0032】後段に配置する触媒は、通常の三元触媒であれば良い。例えば貴金属を含有するものが用いられる。

【0033】かかる貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。例えばPtとRh、PdとIr、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。触媒中の前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能がえられず、1.0gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から触媒1Lあたり0.1〜1.0gが好ましい。

【0034】貴金属を担持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるためにシリウム、ランタン等の希土類元素やジルコニア、鉬、遷移金属、アルカリ土類金属等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒1L当たり、5.0gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られず、30.0gより多く使用すると性能低下がみられる点から5.0〜30.0gであることが好ましい。

【0035】触媒調製用貴金属原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ハロゲン化、50

物、酸化物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。調製法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0036】例えば、アルミナに、貴金属成分を含む触媒原料の水溶性又は分散液を含浸する。次いで、水を除去して乾燥させ、残留物を300℃〜600℃の温度で空气中及び/又は空気流通下で熱処理すると、貴金属担持アルミナが得られる。

【0037】上記前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気ガス流れに対して前段に、また白金、パラジウム、ロジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を含む触媒を排気ガス流れに対して後段に配置することが重要であり、かかる配置方法としては、例えば1個の触媒コンバータ内に2種の触媒を装着して配置する方法や、前記2種の触媒を別々のコンバータに入れて設置する方法等の公知の方法を用いることができる。触媒の設置位置は特に限定されず、例えばモノコール直下位置や床下位置等があげられる。この触媒系の前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が十分でない場合には、さらに前段、後段の何れかあるいは両方を複数個としたり、多種触媒を追加しても良い。

【0038】上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特にディーゼルエンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。ディーゼルエンジンの排気中にはHCが存在するため、HCの存在下でリーン域のNO<sub>x</sub>が浄化できる本発明の触媒はその機能を十分に発揮できることとなる。

【0039】また上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特に、空燃比がストイキオメトリック、1.5〜5.0の範囲を繰り返し変動するリーンバー、エンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。このような方法で使用する、リーン域のNO<sub>x</sub>浄化がさらに効果的に行なえる。これは本発明の排気ガス浄化用触媒は、水素ストイキガスにさらされるとリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能がさらに向上する性質を持つことによる。

【0040】このようにして得られた本発明に用いる、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウム

ムと硫黄とから成る金属硫化物と、貴金属含有担体を各々粉砕してスラリーとし、各々触媒担体にコートして、400～900℃の温度で焼成することにより、本発明の排ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0041】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐熱性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が上げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用する事が好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミックス等のコージエライト質のものが多く用いられるが、フェライト系セラミックス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

#### 実施例1

ZrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をNH<sub>4</sub>水で加水分解して得たZrO<sub>2</sub>ゲルにメタタングステン酸アンモニウムを溶浸し、空気中800℃で焼成し、W及びZrO<sub>2</sub>からなる複合酸化物を得た。

【0043】W-ZrO<sub>2</sub>粉末にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を溶浸し、150℃で乾燥後、400℃で2時間焼成し、Pd担持W-ZrO<sub>2</sub>粉末を得た。得られたPd担持W-ZrO<sub>2</sub>粉末中のPdは3.0重量%であった。

【0044】得られたPd-W-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとを重量比で1:1となるようにして、ペーパイトアルミナ30gと水とともにボールミルボットに投入して混合した後、8時間粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコージエライト質モノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0045】実施例2

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0046】実施例3

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0047】実施例4

実施例1で得られたPd-W-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:1となるようにして、ペーパイトアルミナ30gと水とともにボールミルボットに投入し、8

時間混合粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージエライト質モノリス担体(1.0L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0048】実施例5

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0049】実施例6

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0050】実施例7

Pd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとの重量比を1:1とした以外は実施例1と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0051】実施例8

ZrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をNH<sub>4</sub>水で加水分解して得たZrO<sub>2</sub>ゲルに、メタタングステン酸アンモニウムと、硫酸アンモニウムを溶解した水溶液を溶浸し、空気中800℃で焼成した。このようにしてW及びSとZrO<sub>2</sub>からなる複合酸化物を得た。

【0052】W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を溶浸し、150℃で乾燥後、400℃で2時間焼成し、Pd担持W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末を得た。得られたPd担持W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末中のPdは3.0重量%であった。

【0053】得られたPd-W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとを重量比で1:1となるようにして、ペーパイトアルミナ30gと水とともにボールミルボットに投入して混合した後、8時間粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコージエライトのモノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0054】実施例9

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0055】実施例10

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0056】実施例11

実施例8で得られたPd-W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:1となるようにして、ペーパイトアルミナ30gと水とともにボールミルボットに投入し、8時間混合粉砕してスラリーを得た。このスラリー

液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート量重量150g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0057】実施例12

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0058】実施例13

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0059】実施例14

Pd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナの重量比を1:10とした以外は、実施例8と同様にして本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0060】比較例1

W-ZrO<sub>2</sub>の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0061】比較例2

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】比較例3

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】比較例4

実施例1で得られたPd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:6.0となるようにして、ペーマイトア\*

\*ルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート量重量150g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0064】比較例5

W-S-ZrO<sub>2</sub>の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

10 【0065】比較例6

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】比較例7

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】比較例8

20 実施例8で得られたPd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>を重量比で1:6.0となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間乾燥して、コート量重量150g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】表1に上記実施例1～14及び比較例1～8の排気ガス浄化用触媒の組成を示す。

【0069】

【表1】

	担持 貴金属	担持金属 酸化物	貴金属 担持量 (重量%)	多孔質無機 酸化物	貴金属担持金属酸化物 ：多孔質無機酸化物 (重量比)	W/C 量 (g/L)	貴金属 担持量 (g/L)
実施例1	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例2	Rh	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例3	Ir	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例4	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例5	Rh	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例6	Ir	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例7	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	0.21
実施例8	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例9	Rh	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例10	Ir	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例11	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例12	Rh	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例13	Ir	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例14	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 10	150	0.21
比較例1	Pd	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例2	Rh	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例3	Ir	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例4	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 60	150	0.04
比較例5	Pd	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例6	Rh	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例7	Ir	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例8	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 60	150	0.04

## 【0070】試験例

前記実施例1～14及び比較例1～8で得られた排気ガス浄化用触媒について、以下の条件で初期の触媒活性評価を行った。活性評価には、実際のエンジンを用いた台上評価を行った。

## 【0071】(台上評価条件)

ガソリン燃料を用いたリーンバーンエンジン 2.0L  
 $A/F = 14.6 \sim 5.0$   
 エンジン回転数 2400回転  
 排ガス流量 8.5m<sup>3</sup>/時

## \*【0072】評価方法

触媒活性評価は、排気量2000ccのガソリンエンジンの排気系に各触媒を装着し、 $A/F = 14.6$  (ストイキ状態)で60秒間、その後 $A/F = 2.2$  (リーン空燃気)で60秒間、次いで $A/F = 5.0$  (リーン空燃気)で60秒の運転を1サイクル行ない、触媒入口温度は350℃として、各々平均転化率を測定した。転化率は以下の式により決定した。

## 【0073】

\*【数1】

$$\text{触媒転化率(\%)} = ((\text{触媒入口NO}_x\text{濃度} - \text{触媒出口NO}_x\text{濃度}) / \text{触媒入口NO}_x\text{濃度}) \times 100$$

## 【0074】触媒活性評価結果を表2に示す。比較例に

比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

## \*【0075】

【表2】

※

## 台上評価

触 媒	貴金属	NO <sub>x</sub> 転化率 (%)		
		(スト付 A/F=14.6)	リ-ソ(A/F=22)	リ-ソ(A/F=50)
実施例 1	Pd	98	23	22
実施例 2	Rh	98	35	33
実施例 3	Ir	97	28	21
実施例 4	Pd	96	22	23
実施例 5	Rh	96	31	32
実施例 6	Ir	97	20	20
実施例 7	Pd	92	18	17
実施例 8	Pd	98	25	24
実施例 9	Rh	97	40	36
実施例 10	Ir	98	33	30
実施例 11	Pd	96	28	22
実施例 12	Rh	98	35	31
実施例 13	Ir	95	24	22
実施例 14	Pd	93	22	19
比較例 1	Pd	98	12	13
比較例 2	Rh	98	14	12
比較例 3	Ir	98	14	13
比較例 4	Pd	76	5	4
比較例 5	Pd	98	12	13
比較例 6	Rh	98	14	12
比較例 7	Ir	98	14	13
比較例 8	Pd	76	5	4

【0076】また、実施例2と比較例2で得られた排気ガス浄化用触媒に関して、触媒入口温度とNO<sub>x</sub>転化率との関係を図1に示す。

【0077】

【発明の効果】請求項1～5記載記載の排気ガス浄化用触媒は、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができ、更に熱耐久後においても優れたNO<sub>x</sub>浄化性能を示すことが\*

できる。

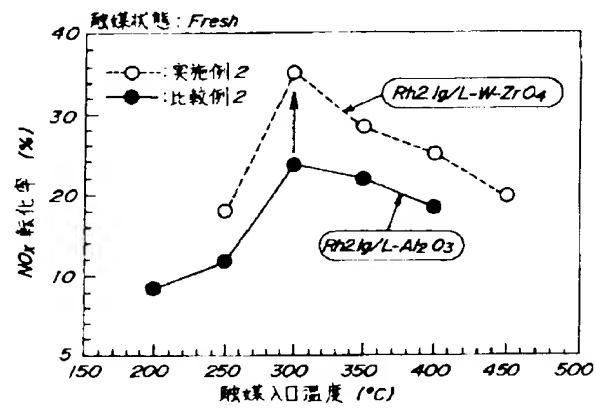
【0078】請求項6～7記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒のリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化作用を、特に効率良く発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒入口温度とNO<sub>x</sub>転化率との関係を示す線図である。



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. \*

識別記号

F I

B O I D 53/36

1 0 4 A